



⑬ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift

⑩ DE 102 00 928 A 1

⑮ Int. Cl. 7:

C 09 D 7/12

B 28 B 3/00

B 01 F 17/00

B 01 J 13/00

B 01 F 3/00

⑯ Aktenzeichen: 102 00 928.7

⑰ Anmeldetag: 12. 1. 2002

⑱ Offenlegungstag: 25. 9. 2003

⑲ Anmelder:

BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE

⑳ Vertreter:

Dres. Fitzner, Münch & Kluin, 40878 Ratingen

㉑ Erfinder:

Baumgart, Hubert, Dr., 48163 Münster, DE;
Hommes, Peter, Dr., 97299 Zell, DE; Röckrath,
Ulrike, Dr., 48308 Senden, DE; Stübbe, Wilfried,
48268 Greven, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉒ Organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

㉓ Organischen Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln, herstellbar, indem man

(1) eine Mischung, enthaltend

(A) Nanopartikel,

(B) ein Amphiphil und

(C) eine Verbindung mit mindestens zwei mit aktinischer Strahlung Gruppen,

einer starken Scherung unterwirft, wonach man die Mischung (1)

(2) zusammen mit einer Mischung, enthaltend

(D) eine Verbindung der allgemeinen Formel I:

$(S_oL^-)_mM(R)_n(H)_p$ (II),

worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

S reaktive funktionelle Gruppe;

L mindestens zweibindige verknüpfende Gruppe;

H hydrolysierbare Gruppe oder hydrolysierbares Atom;

M zwei- bis sechswertiges Hauptgruppen- und Nebengruppen-Metall;

R organische Gruppe;

o ganze Zahl von 1 bis 5;

m+n+p ganze Zahl von 2 bis 6;

p ganze Zahl von 1 bis 6

m und n Null oder ganze Zahl von 1 bis 5; und

(E) Wasser

einer schwachen Scherung unterwirft; Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

DE 102 00 928 A 1

DE 102 00 928 A 1

Beschreibung

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von organischen Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen organischen Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen oder zu deren Herstellung sowie zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere optischen Formkörpern, und selbstragenden Folien.
- [0002] Organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln sind bekannt.
- [0003] So gehen aus dem amerikanischen Patent US 4,652,479 A organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln hervor, die durch Vermahlen von Siliziumdioxid-Nanopartikeln in Monoalkoholen hergestellt werden. Die in den bekannten organischen Dispersionen enthaltenen oberflächenmodifizierten Nanopartikel weisen aber keine reaktiven funktionellen Gruppen auf.
- [0004] Aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 40 623 A1 sind organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln bekannt, die beispielsweise aus Böhmit und 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan hergestellt werden. Das resultierende Sol wird mit 2-Isopropoxyethanol verdünnt, woran sich die Zugabe von Triethylenglykoldimethacrylat anschließt. Ein Mahlvorgang ist nicht vorgesehen. Die organischen Dispersionen werden als Beschichtungsstoffe eingesetzt und mit Peroxiden radikalisch gehärtet.
- [0005] Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 832 947 A2 sind organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln bekannt, die beispielsweise aus kolloidalem Siliziumdioxid und dem Umsetzungsprodukt von 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan und Hydroxypropylcarbamat hergestellt werden. Ein Mahlvorgang ist nicht vorgesehen. Die Dispersionen werden in lösemittelhaltigen, thermisch härtbaren Klarlacken auf der Basis von carbamatgruppenhaltigen Bindemitteln eingesetzt.
- [0006] Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 872 500 A1 sind organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln bekannt, die beispielsweise aus kolloidalen Metalloxiden und dem Umsetzungsprodukt von mit 3,5-Dimethylpyrazol partiell blockiertem Hexamethylendiisocyanat und N-(3-Trimethoxysilylpropyl)-asparaginsäure-diethylester im Isopropanol/Wasser hergestellt werden. Isopropanol wird anschließend durch Vakuumdestillation bei 40°C entfernt und durch ein höhersiedendes Lösemittel ersetzt. Ein Mahlvorgang ist nicht vorgesehen. Die Dispersionen dienen der Herstellung von thermisch härtbaren Beschichtungsstoffen auf der Basis von Polyester.
- [0007] Aus der deutschen Patentanmeldung DE 197 19 948 A1 sind organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln bekannt, die beispielsweise aus Siliziumdioxid, das unter Rühren und Ultraschall im Isopropanol dispergiert wurde, und 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan hergestellt werden. Die resultierende Dispersion wird mit Tetraethylenglykoldimethacrylat und einem Photoinitiator versetzt. Ein Mahlvorgang ist nicht vorgesehen. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum teilweise abdestilliert. Die Mischung dient der Herstellung von Formkörpern. Zu diesem Zweck wird sie in eine Form gegossen und mit UV-Strahlung und IR-Strahlung gehärtet. Es resultiert ein lösemittelfreier, bindemittelhaltiger Siliziumdioxid-Formkörper, der einem keramischen Grünkörper entspricht. Dieser wird bei Temperaturen von 500 bis 1.400°C fertig gebrannt.
- [0008] Aus der internationalen Patentanmeldung WO 00/22039 sind organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln bekannt, die beispielsweise durch Umsetzung von Siliziumdioxid-Nanopartikeln mit 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan und Aluminiumtrisopropylat in ethoxyliertem Pentaerythritoltetraacrylat bei 80°C hergestellt werden. Nach seiner Herstellung wird das Gemisch schnellstmöglich auf Raumtemperatur für die Beschichtungsverarbeitung abgekühlt. Ein Mahlvorgang ist nicht vorgesehen. Die Aushärtung des Beschichtungsstoffs erfolgt mit Hilfe von Elektronenstrahlen.
- [0009] Aus der internationalen Patentanmeldung WO 00/22052 sind weitere organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln bekannt, die beispielsweise durch Eintragen von Siliziumdioxid-Nanopartikeln und 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan in Bisethoxy-bisphenol-A-diacrylat, gelöst in Tripropylenglycoldiacrylat, bei 80°C hergestellt werden. Die resultierende Dispersion dient der Herstellung von Beschichtungen und wird mit Elektronenstrahlung gehärtet.
- [0010] Aus der Schriftenreihe VILF-Vorträge des Verbands der Ingenieure des Lack- und Farbenfachs e. V., Band 3, S. Frahn, V. Valter, T. Ladwig, M. Ettinger und J. Meyer, "Neue modifizierte hochdisperse Siliciumdioxide für strahlenhärtende Lacksysteme", Seiten 89 bis 89, sind mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe (100%-Systeme) bekannt, die mit 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan modifizierte Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid in einer Menge von 5 bis 16 Gew.-% und Polyesteracrylate, Oligoetheracrylate, Urethanacrylate, ethoxyliertes Pentaerythritoltetraacrylat oder Epoxidacrylat sowie einen Photoinitiator enthalten. Die Einarbeitung der oberflächenmodifizierten Nanopartikel in die olefinisch ungesättigten Verbindungen erfolgte durch Vordispergieren der oberflächenmodifizierten Nanopartikel in einem Dissolver und Vermahlen des resultierenden Beschichtungsstoffs mit einer Perlühle, sodass der Grindometerwert unter 10 µm liegt. Es lässt sich dem Artikel nicht entnehmen, unter welchen Bedingungen die Oberfläche der Nanopartikel modifiziert wurde.
- [0011] Bei der Modifizierung der Oberfläche von Nanopartikeln mit beispielsweise 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan, -triethoxysilan oder tri-sec.-butoxysilan in der Gegenwart von höherfunktionellen olefinisch ungesättigten Monomeren bei Temperaturen, bei denen der entstehende Alkohol abdestilliert, kommt es zur Umesterung zwischen den Acrylatmonomeren und dem Alkohol, wodurch eine erhebliche Geruchsbelästigung durch Methylacrylat, Ethylacrylat oder sec.-Butylacrylat entsteht.
- [0012] Außerdem lassen sich die bekannten organischen Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln häufig nur schwer in Beschichtungsstoffe einarbeiten, weil Verträglichkeitsprobleme bestehen. Diese führen zu einer inhomogenen Verteilung der oberflächenmodifizierten Nanopartikel in den Beschichtungsstoffen, was sich bei den hieraus hergestellten Beschichtungen oder optischen Formkörpern durch Trübungen bemerkbar macht. Solche Trübungen sind aber gerade bei Klarlackierungen und optischen Formkörpern ausgesprochen unerwünscht und nachteilig.

[0013] Um das Verträglichkeitsproblem zu lösen, wird in der internationalen Patentanmeldung WO 00/75244 vorgeschlagen, glycidylgruppenhaltige Bindemittel mit carboxylfunktionellen Nanopartikeln umzusetzen. Dies geschieht beispielsweise durch die Copolymerisation von epoxidgruppenhaltigen Monomeren und epoxidgruppenfreien Monomeren in der Gegenwart der carboxylfunktionellen Nanopartikel. Diese Lösung ist aber vergleichsweise aufwendig, weil es nicht möglich ist, die stoffliche Zusammensetzung von Beschichtungsstoffen dadurch zu variieren, dass man handelsübliche Beschichtungsstoffe mit oberflächenmodifizierten Nanopartikeln kombiniert, sondern man muss für jeden Einzelfall ein spezielles, mit Nanopartikeln modifiziertes Bindemittel herstellen. Außerdem ist man an die Verwendung von carboxylfunktionellen Nanopartikel gebunden.

5

[0014] Da die bekannten organischen Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln, insbesondere die mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Dispersionen, wertvolle Ausgangsprodukte für die Herstellung hochkratzfester Beschichtungen, optischer Formkörper oder freitragender Folien sind, ist es in hohem Maße wünschenswert, ihre Herstellung zu verbessern und zu vereinfachen.

10

[0015] Da oberflächenmodifizierte Nanopartikel die Kratzfestigkeit von Beschichtungen, die aus üblichen und bekannten, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen hergestellt werden, signifikant verbessern, ist es außerdem in hohem Maße wünschenswert, die Einarbeitbarkeit der oberflächenmodifizierten Nanopartikel in diese Beschichtungsstoffe wesentlich zu verbessern.

15

[0016] Hier und im folgenden ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung, wie nahe Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, oder Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, zu verstehen. Die gemeinsame Härtung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen mit Hitze und aktinischer Strahlung wird von der Fachwelt auch als Dual-Cure bezeichnet.

20

[0017] In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 101 26 651.0 sind thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe bekannt, die oberflächenmodifizierten Nanopartikel enthalten, wie sie aus der Schriftenreihe VILF-Vorträge des Verbands der Ingenieure des Lack- und Farbenfachs e. V., Band 3, S. Frahn, V. Valter, T. Ladwig, M. Ettinger und J. Meyer, "Neue modifizierte hochdisperse Siliciumdioxide für strahlenhärtende Lacksysteme", bekannt sind. Diese oberflächenmodifizierten Nanopartikel werden den Beschichtungsstoffen vorzugsweise in der Form einer Paste zugesetzt. Die Paste wird durch Vordispersieren der oberflächenmodifizierten Nanopartikel in einer Bindemittellösung und Vermahlen der Dispersion hergestellt. Die Beschichtungsstoffe können noch höherfunktionelle olefinisch ungesättigte Monomere, wie Dipentaerythritpentaacrylat enthalten, die aber nicht über die organische Dispersion der oberflächenmodifizierten Nanopartikel, sondern separat eingetragen werden.

25

[0018] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern die sich in einfacher Weise herstellen lassen, ohne dass es dabei zur Geruchsbelästigung durch unerwünschte Nebenprodukte kommt.

30

[0019] Außerdem sollen sich die neuen organischen Dispersionen oberflächenmodifizierter Nanopartikel als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen eignen.

35

[0020] Des weiteren sollen sich die neuen organischen Dispersionen oberflächenmodifizierter Nanopartikel für die Herstellung von Formkörpern, insbesondere optischen Formkörpern, und freitragenden Folien eignen.

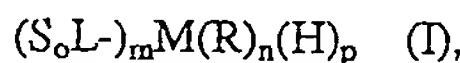
[0021] Insbesondere sollen sich die neuen organischen Dispersionen oberflächenmodifizierter Nanopartikel ohne großen Aufwand in üblichen und bekannten, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung, insbesondere thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen homogen verteilen lassen, sodass trübungsfreie, hochkratzfeste Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen, insbesondere Klarlackierungen, resultieren.

40

[0022] Demgemäß wurden die neuen organischen Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln gefunden, die herstellbar sind, indem man

- (1) in einer ersten Stufe eine Mischung, enthaltend
 - (A) Nanopartikel mindestens einer Art,
 - (B) mindestens ein Amphiphil und
 - (C) mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei reaktiven funktionellen Gruppen, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, einer starken Scherung unterwirft, wonach man die resultierende Mischung (1)
- (2) in mindestens einer weiteren Stufe zusammen mit einer Mischung, enthaltend
 - (D) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I:

45



50

worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- S reaktive funktionelle Gruppe;
 L mindestens zweibindige, verknüpfende, organische Gruppe;
 H hydrolysierbare, einbindige, organische Gruppe oder hydrolysierbares Atom;
 M zwei- bis sechswertiges Hauptgruppen- und Nebengruppen-Metall;
 R nicht hydrolysierbare, einbindige, organische Gruppe;
 o eine ganze Zahl von 1 bis 5;
 m + n + p eine ganze Zahl von 2 bis 6;
 p eine ganze Zahl von 1 bis 6
 m und n Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 5; und
 (E) Wasser
 einer schwachen Scherung unterwirft.

60

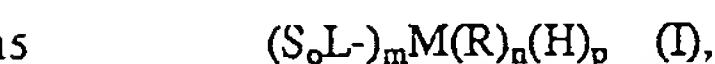
65

[0023] Im folgenden werden die neuen organischen Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln als "erfindungsgemäße Dispersionen" bezeichnet.

[0024] Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung von organischen Dispersionen oberflächenmodifizierter Nanopartikel gefunden, bei dem man

- 5 (1) in einer ersten Stufe eine Mischung, enthaltend
 (A) Nanopartikel mindestens einer Art,
 (B) mindestens ein Amphiphil und
 (C) mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei reaktiven funktionellen Gruppen, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten,
- 10 bei Temperaturen $\leq 40^\circ\text{C}$ einer starken Scherung unterwirft, wonach man die resultierende Mischung (1)

- 15 (2) in mindestens einer weiteren Stufe zusammen mit einer Mischung, enthaltend
 (D) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I:



worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

S reaktive funktionelle Gruppe;

L mindestens zweibindige, verknüpfende, organische Gruppe;

20 H hydrolysierbare, einbindige, organische Gruppe oder hydrolysierbares Atom;

M zwei- bis sechswertiges Hauptgruppen- und Nebengruppen-Metall;

R nicht hydrolysierbare, einbindige, organische Gruppe;

o eine ganze Zahl von 1 bis 5;

m + n + p eine ganze Zahl von 2 bis 6;

25 p eine ganze Zahl von 1 bis 6

m und n Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 5; und

(E) Wasser

bei Temperaturen $\leq 40^\circ\text{C}$ einer schwachen Scherung unterwirft.

30 [0025] Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung von organischen Dispersionen oberflächenmodifizierter Nanopartikel als "erfindungsgemäßes Verfahren" bezeichnet.

[0026] Des weiteren wurden die neuen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen gefunden, die mindestens eine erfindungsgemäße und/oder mindestens eine gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Dispersion enthalten und die im Folgenden als "erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen" bezeichnet werden.

35 [0027] Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

[0028] Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrundelag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Dispersionen und des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte.

40 [0029] Insbesondere war es überraschend, dass bei dem erfindungsgemäßen Verfahren keine Geruchsbelästigung durch unerwünschte Nebenprodukte mehr auftrat. Dadurch waren die erfindungsgemäßen Dispersionen besonders gut für die Herstellung optischer Formkörper und freitragender Folien geeignet.

[0030] Noch mehr überraschte, dass sich die von unerwünschten Gerüchen freien erfindungsgemäßen Dispersionen ohne weiteres homogen in an sich bekannte thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare, insbesondere thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare, Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen einarbeiten ließen. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen lieferten daher von Trübungen freie, hochkratzfeste Beschichtungen, Klebstoffe und Dichtungen, insbesondere Klarlackierungen.

[0031] Die erfindungsgemäßen Dispersionen sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar.

[0032] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in einer ersten Stufe (1) eine Mischung, enthaltend Nanopartikel (A) mindestens einer, insbesondere einer, Art, mindestens ein Amphiphil (B) und mindestens eine Verbindung (C) mit mindestens zwei reaktiven funktionellen Gruppen, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, einer starken Scherung unterworfen.

55 [0033] Die starken Scherung kann mit üblichen und bekannten Vorrichtungen ausgeübt werden. Beispiele geeigneter Vorrichtungen sind Zahnkranzdispergatoren oder Mühlen. Vorzugsweise werden Mühlen, insbesondere Mahlkörper enthaltende Rührwerksmühlen und Kugelmühlen, verwendet (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 369 und 370, "Mahlkörper").

[0034] Vorzugsweise wird die Stufe (1) bei einer Temperatur von $\leq 40^\circ\text{C}$, bevorzugt $\leq 30^\circ\text{C}$ und insbesondere bei Raumtemperatur durchgeführt.

[0035] Die Mischung (1) kann mehr oder weniger lang geschert werden. Vorzugsweise liegt die Dauer der Scherung bei 10 Minuten bis 10 Stunden, bevorzugt 20 Minuten bis 5 Stunden und insbesondere 30 Minuten bis 3 Stunden.

60 [0036] Die Zusammensetzung der Mischung (1) kann breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise sind in der Mischung (1), jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung (1),

- 65 – 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 8 und insbesondere 3 bis 7 Gew.% (A),
 – 10 bis 80, bevorzugt 15 bis 60 und insbesondere 20 bis 50 Gew.% (B) und
 – 19 bis 80, bevorzugt 38 bis 77 und insbesondere 47 bis 73 Gew.% (C).

enthalten.

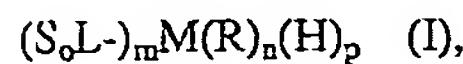
- [0037] Geeignete sind organische und anorganische, insbesondere anorganische, Nanopartikel (A).
- [0038] Vorzugsweise werden die Nanopartikel (A) aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen von Metallen der I. bis VIII. Nebengruppe und der III. bis V. Hauptgruppen sowie aus Metallen der I., VII. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ausgewählt. Bevorzugt werden Verbindungen von Metallen der IV., V. und VI. Nebengruppe und der III. und IV. Hauptgruppe verwendet. Insbesondere werden Verbindungen von Metallen der IV. Nebengruppe und der III. und IV. Hauptgruppe eingesetzt. 5
- [0039] Vorzugsweise werden die Metallverbindungen (A) aus der Gruppe, bestehend aus Oxiden, Oxidhydraten, Sulfiden, Seleniden, Telluriden, Halogeniden, Arseniden, Antimoniden, Nitriden, Phosphiden, Carbiden, Phosphaten, Sulfaten, Carbonaten Silikaten, Titanaten, Wolframaten, Zirkonaten, Aluminaten und Stannaten, bevorzugt aus der Gruppe der Oxide und Oxidhydrate, ausgewählt. 10
- [0040] Beispiele geeigneter Metalle (A) und Metallverbindungen (A) sind aus den deutschen Patentanmeldungen
- DE 195 40 623 A1, Spalte 4, Zeile 31, bis Spalte 5, Zeile 30,
 - DE 197 19 948 A1, Seite 2, Zeilen 42 bis 67,
 - DE 197 46 885 A1, Seite 2, Zeilen 42 bis 68, oder 15
 - WO 00/22052, Seite 5, Zeile 9, bis Seite 6, Zeile 2,
- bekannt. Besonders bevorzugt werden Siliziumdioxid, Aluminiumoxid und Aluminiumoxidhydrat eingesetzt.
- [0041] Ganz besonders bevorzugt werden hydrophile pyrogene Siliziumdioxide verwendet, die nicht porös sind, deren Agglomerate und Aggregate eine kettenförmige Struktur haben und die durch die Flammenhydrolyse von Siliziumtetrachlorid in einer Knallgasflamme herstellbar sind. Diese werden beispielweise von der Firma Degussa unter der Marke Aerosil® vertrieben. Besonders bevorzugt werden auch gefällte Wassergläser, wie Nanohektorite, die beispielsweise von der Firma Südchemie unter der Marke Optigel® oder von der Firma Laporte unter der Marke Laponite® vertrieben werden, verwendet. 20
- [0042] Der weitere wesentliche Bestandteil der Mischung (1) ist mindestens ein Amphiphil (B). 25
- [0043] Amphiphile sind bekanntermaßen Moleküle, die sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften haben (vgl. Römpf Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 9. Auflage, 1989, Band 1, Seite 176, "Amphiphil").
- [0044] Vorzugsweise werden die Amphiphile (B) aus der Gruppe, bestehend aus Monoalkoholen, insbesondere Monoalkoholen mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen im Molekül, und aliphatischen Polyolen, insbesondere Diole mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül, ausgewählt. 30
- [0045] Beispiel gut geeigneter Monoalkohole (B) sind Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, tert.-Butanol, Amylalkohol, Neopentylalkohol oder n-Hexanol.
- [0046] Beispiele geeigneter Diole (B) sind Propylenglykol, Trimethylenglykol, Butylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol und die stellungsisomeren Diethyloctandiole, wie sie beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 198 09 643 A1 bekannt sind. 35
- [0047] Besonders bevorzugt werden Propanol, Isopropanol, Butanol oder Isobutanol verwendet.
- [0048] Der weitere wesentliche Bestandteil der Mischung (1) ist mindestens eine, insbesondere eine, Verbindung (C) mit mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei, bevorzugt mindestens vier, besonders bevorzugt mindestens fünf und insbesondere sechs reaktiven funktionellen Gruppen, die mindestens eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthält. 40
- [0049] Vorzugsweise werden die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen, ausgewählt.
- [0050] Bevorzugt werden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen ("Doppelbindungen") angewandt. 45
- [0051] Besonders bevorzugt werden die reaktiven funktionellen Gruppen, aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylesterguppen, ausgewählt. 50
- [0052] Ganz besonders bevorzugt werden (Meth)Acrylatgruppen, insbesondere Acrylatgruppen, verwendet.
- [0053] Die Verbindungen (C) können darüber hinaus noch mindestens eine, insbesondere eine, reaktive funktionelle Gruppe, die mit Gruppen ihrer Art ("mit sich selbst") und/oder mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen Reaktionen eingehen. Beispiele geeigneter Gruppen dieser Art sind die nachstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen (S2), insbesondere Hydroxylgruppen oder blockierte Isocyanatgruppen. 55
- [0054] Der Grundkörper, an den die Doppelbindungen und die fakultativen reaktiven funktionellen Gruppen gebunden sind, ist nicht kritisch, sondern es können niedermolekulare, oligomere und/oder polymere Grundkörper verwendet werden. Die Doppelbindungen können in üblicher und bekannter Weise über gegebenenfalls polymeranaloge Reaktionen von seitenständigen und/oder endständigen Hydroxylgruppen mit olefinisch ungesättigten Monoisocyanaten, wie Vinylisocyanat, Methacryloylisocyanat oder 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol (TMI® von der Firma CYTEC), von seitenständigen und/oder endständigen Isocyanatgruppen mit hydroxylgruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren wie Hydroxyethylacrylat oder von seitenständigen und/oder endständigen Epoxidgruppen mit olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure, eingebaut werden. 60
- [0055] Beispiele geeigneter Bestandteile (C), die bis zu vier Doppelbindungen, enthalten, werden in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Reaktivverdünner", Seiten 491 und 492, oder in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A1, Spalte 7, Zeilen 1 bis 25, und DE 197 19 948 A1, Seite 4, Zeilen 19 bis 48, oder der internationalen Patentanmeldung WO 00/22052, Seite 19, Zeilen 8 bis 24, beschrieben. 65
- [0056] Beispiele geeigneter Bestandteile (C), die sechs oder mehr Doppelbindungen im Molekül enthalten, sind

(meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxy-acrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate. Von diesen sind die Urethan(meth)acrylate (C) vorteilhaft und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

[0057] Die Urethan(meth)acrylate (C) und Verfahren zu ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen und Patenten EP 0 204 161 A1 DE 196 45 761 A1, WO 98/10028, EP 0 742 239 A1, EP 0 661 321 B1, EP 0 603 021 B1, EP 0 447 998 B1, oder EP 0 462 287 B1 bekannt. Die Urethan(meth)acrylate (C) sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise unter der Marke Ebecryl® 1290 von der Firma UCB, Belgien, oder unter der Marke Rahn® 99-664 von der Firma Rahn vertrieben.

[0058] Weitere Beispiele geeigneter Bestandteile (C) sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A1, Spalte 2, Zeilen 24 bis 36, Spalte 3, Zeile 16, bis Spalte 6, Zeile 33, und Spalte 6, Zeilen 34 bis 68, bekannt. Gut geeignete Beispiele sind Pentaerythrittriacrylat, das unter der Marke Sartomer® 444 D von der Firma Cray Valley, Frankreich, vertrieben wird, sowie Dipentaerythritpentaacrylat, das unter der Marke Sartomer® 399 von derselben Firma vertrieben wird.

[0059] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in mindestens einer weiteren Stufe (2) die vorstehend beschriebene stark gescherte Mischung (I) mit mindestens einer Verbindung (D) der allgemeinen Formel I versetzt:



[0060] Die Verbindung (D) dient der Modifizierung der Nanopartikel (A). Dabei kann die Modifizierung durch physikalische Adsorption der Verbindungen (D) an die Oberfläche der unmodifizierten Nanopartikel (A) und/oder durch chemische Reaktion der Verbindungen (D) mit geeigneten reaktiven funktionellen Gruppen an der Oberfläche der unmodifizierten Nanopartikel (A) erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Modifizierung über chemische Reaktionen.

[0061] In der allgemeinen Formel I haben die Indizes und der Variablen die folgende Bedeutung:
S reaktive funktionelle Gruppe;

L mindestens zweibindige, verknüpfende, organische Gruppe;
H hydrolysierbare, einbindige, organische Gruppe oder hydrolysierbares Atom;
M zwei- bis sechswertiges Hauptgruppen- und Nebengruppen-Metall;
R nicht hydrolysierbare, einbindige, organische Gruppe;
o eine ganze Zahl von 1 bis 5, insbesondere 1;
m + n + p eine ganze Zahl von 2 bis 6, insbesondere 3 oder 4;
p eine ganze Zahl von 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 4, insbesondere 3;
m und n Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1, speziell m = 1 und n = 0.

[0062] Beispiele geeigneter Metalle M sind die vorstehend beschriebenen, insbesondere Silizium und Aluminium.

[0063] Vorzugsweise wird die reaktive funktionelle Gruppe S aus der Gruppe, bestehend aus (S1) reaktiven funktionellen Gruppen, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, und (S2) reaktiven funktionellen Gruppen, die mit Gruppen ihrer Art ("mit sich selbst") und/oder mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen thermisch initiierte Reaktionen eingehen, ausgewählt.

[0064] Beispiele geeigneter reaktiver funktioneller Gruppen (S1) sind die vorstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung, insbesondere Methacrylatgruppen.

[0065] Beispiele geeigneter reaktiver funktioneller Gruppen (S2) sind blockierte Isocyanatgruppen, Carboxylgruppen, Anhydridgruppen Hydroxylgruppen, Aminogruppen und Epoxidgruppen, insbesondere Epoxidgruppen.

[0066] Die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen können über Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen oder Ether-, Thioether-, Carbonsäureester-, Thiocarbonsäureester-, Carbonat-, Thiocarbonat-, Phosphorsäureester-, Thiphosphorsäureester-, Phosphonsäureester-, Thiophosphonsäureester-, Phosphit-, Thiophosphit-, Sulfonsäureester-, Amid-, Amin-, Thioamid-, Phosphorsäureamid-, Thiophosphorsäureamid-, Phosphonsäureamid-, Thiophosphonsäureamid-, Sulfonsäureamid-, Imid-, Urethan-, Hydrazid-, Harnstoff-, Thioharnstoff-, Carbonyl-, Thiocarbonyl-, Sulfon- oder Sulfoxidgruppen, insbesondere aber über Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, Carbonsäureestergruppen und Ethergruppen, speziell Carbonsäureestergruppen, mit der verknüpfenden Gruppe L verbunden sein.

[0067] Die Variable H steht für eine hydrolysierbare, einbindige, organische Gruppe oder für ein hydrolysierbares Atom.

[0068] Beispiele geeigneter hydrolysierbarer Atome sind Wasserstoffatome und Halogenatome, insbesondere Chlor- und Bromatome.

[0069] Vorzugsweise werden die hydrolysierbaren, einbindigen, organischen Gruppen H verwendet.

[0070] Beispiele geeigneter Gruppen H dieser Art sind Gruppen der allgemeinen Formel II:



[0071] In der allgemeinen Formel II steht die Variable X für ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine Oxycarbonylgruppe und/oder eine Gruppe >NR¹, worin R¹ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl und n-Butyl, bedeutet. Bevorzugt steht X für ein Sauerstoffatom. Die Variable R hat die nachstehend angegebene Bedeutung, wobei hier Methyl und Ethyl besonders bevorzugt sind.

[0072] R steht für eine nicht hydrolysierbare, einbindige, organische Gruppe. Die Gruppe R kann substituiert oder unsubstituiert sein; vorzugsweise ist sie unsubstituiert. Sie kann aromatisch, aliphatisch oder cycloaliphatisch sein. Eine Gruppe R wird dann als aromatisch angesehen, wenn M und/oder X direkt mit der aromatischen Gruppe verbunden ist. Diese Regel ist sinngemäß auf die aliphatischen und cycloaliphatischen Gruppen anzuwenden.

[0073] Beispiele geeigneter Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Amyl,

Hexyl oder 2-Ethylhexyl.

- [0074] Beispiele geeigneter Cycloalkylreste sind Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.
- [0075] Beispiele geeigneter Alkylcycloalkylreste sind Methylencyclohexan, Ethylenencyclohexan oder Propan-1,3-diyl-cyclohexan.
- [0076] Beispiele geeigneter Cycloalkylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylcyclohex-1-yl. 5
- [0077] Beispiele geeigneter Arylreste sind Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl.
- [0078] Beispiele geeigneter Alkylarylreste sind Benzyl oder Ethylen- oder Propan-1,3-diyl-benzol.
- [0079] Beispiele geeigneter Cycloalkylarylreste sind 2-, 3-, oder 4-Phenylcyclohex-1-yl.
- [0080] Beispiele geeigneter Arylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylphen-1-yl. 10
- [0081] Beispiele geeigneter Arylcycloalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Cyclohexylphen-1-yl.
- [0082] Die vorstehend beschriebenen Gruppen R können substituiert sein. Hierzu können elektronenziehende oder elektronenschiebende Atome oder organische Reste verwendet werden.
- [0083] Beispiele geeigneter Substituenten sind Halogenatome, insbesondere Chlor und Fluor, Nitrilgruppen, Nitrogruppen, partiell oder vollständig halogenierte, insbesondere chlorierte und/oder fluorierte, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- und Arylcycloalkylreste, inclusive der vorstehend beispielhaft genannten; Aryloxy-, Alkyloxy- und Cycloalkyloxyreste, insbesondere Phenoxy, Naphthoxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butyloxy oder Cyclohexyloxy; Arylthio-, Alkylthio- und Cycloalkylthioreste, insbesondere Phenylthio, Naphthylthio, Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Butylthio oder Cyclohexylthio. 15
- [0084] Vorzugsweise werden lineare oder verzweigte, insbesondere lineare, aliphatische Reste eingesetzt. Bevorzugt sind niedere aliphatische Reste. Von diesen werden die Methylgruppen oder die Ethylgruppen ganz besonders bevorzugt verwendet. 20
- [0085] Die Variable L steht für eine mindestens zweibindige, insbesondere zweibindige, verknüpfende, organische Gruppe.
- [0086] Beispiele geeigneter zweibindiger organischer vernüpfender Gruppen L sind aliphatische, aromatische, cycloaliphatische und aromatisch-cycloaliphatische sowie Heteroatome enthaltende aliphatische, aromatische, cycloaliphatische und aromatisch-cycloaliphatische Kohlenwasserstoffreste, wie 25
- (1) substituierte oder unsubstituierte, bevorzugt unsubstituierte, lineare oder verzweigte, vorzugsweise lineare, Alkandiyl-Reste mit 4 bis 30, bevorzugt 5 bis 20 und insbesondere 6 Kohlenstoffatomen, die innerhalb der Kohlenstoffkette auch cyclische Gruppen enthalten können, insbesondere Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Nonan-1,9-diyl, Decan-1,10-diyl, Undecan-1,11-diyl Dodecan-1,12-diyl, Tridecan-1,13-diyl, Tetradecan-1,14-diyl, Pentadecan-1,15-diyl, Hexadecan-1,16-diyl, Heptadecan-1,17-diyl, Octadecan-1,18-diyl, Nonadecan-1,19-diyl oder Eicosan-1,20-diyl, bevorzugt Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Nonan-1,9-diyl, Decan-1,10-diyl, 2-Heptyl-1-pentyl-cyclohexan-3,4-bis(non-9-yl), Cyclohexan-1,2-, -1,4- oder -1,3-bis(methyl), Cyclohexan-1,2-, 1,4- oder 1,3-bis(eth-2-yl), Cyclohexan-1,3-bis(prop-3-yl) oder Cyclohexan-1,2-, 1,4- oder 1,3-bis(but-4-yl); 30
- (2) zweiwertige Polyesterreste mit wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $\text{-(CO-(CHR}^7\text{)}_r\text{-CH}_2\text{-O-)}$ aus. Hierbei ist der Index r bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R^7 = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome; 35
- (3) lineare Polyetherreste, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5.000, insbesondere von 400 bis 3.000, die sich von Poly(oxyethylen)glykolen, Poly(oxypropylen)glykolen und Poly(oxybutylen)glykolen ableiten;
- (4) lineare Siloxanreste, wie sie beispielsweise in Siliconkautschuken vorliegen, hydrierte Polybutadien- oder Polysisoprenreste, statistische oder alternierende Butadien-Isopren-Copolymerisatreste oder Butadien-Isopren-Pfropfmischpolymerisatreste, die noch Styrol eingepolymerisiert enthalten können, sowie Ethylen-Propylen-Dienreste; 45
- (5) Phen-1,4-, -1,3- oder -1,2-ylen, Naphth-1,4-, -1,3-, -1,2-, -1,5- oder -2,5-ylen, Propan-2,2-di(phen-4'-yl), Methan-di(phen-4'-yl), Diphenyl-4,4'-diyl oder 2,4- oder 2,6-Toluylene; oder
- (6) Cycloalkandiyl-Reste mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Cyclobutan-1,3-diyl, Cyclopantan-1,3-diyl, Cyclohexan-1,3- oder -1,4-diyl, Cycloheptan-1,4-diyl, Norbornan-1,4-diyl, Adamantan-1,5-diyl, Decalin-diyl, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diyl, 1-Methylcyclohexan-2,6-diyl, Dicyclohexylmethan-4,4'-diyl, 1,1'-Dicyclohexan-4,4'-diyl oder 1,4-Dicyclohexylhexan-4,4"-diyl, insbesondere 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diyl oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diyl. 50
- [0087] Besonders bevorzugt werden die verknüpfenden Gruppen L (1), ganz besonders bevorzugt Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen oder Octamethylen und insbesondere Trimethylen, verwendet. 55
- [0088] Die Verbindungen (D) können auch in komplexerer Form eingesetzt werden, wie dies beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 39/52964, Seite 8, Zeilen 12 bis 20, beschrieben wird.
- [0089] Die Verbindungen (D) sind üblich und bekannt und zu einem großen Teil im Handel erhältlich. Gut geeignete Verbindungen (D) sind beispielsweise aus der 60
- internationalen Patentanmeldung WO 99/52964, Seite 6, Zeile 1, bis Seite 8, Zeile 20,
 - der deutschen Patentanmeldung DE 197 26 829 A1, Spalte 2, Zeile 27, bis Spalte 3, Zeilen 38,
 - der deutschen Patentanmeldung DE 199 10 876 A1, Seite 2, Zeile 35, bis Seite 3, Zeile 12,
 - der deutschen Patentanmeldung DE 38 28 098 A1, Seite 2, Zeile 27, bis Seite 4, Zeile 43,
 - der europäischen Patentanmeldung EP 0 450 625 A1, Seite 2, Zeile 57, bis 5, Zeile 32,
 - der europäischen Patentanmeldung EP 0 872 500 A1, Seite 2, Zeile 32, bis Seite 3, Zeile 12, und Seite 4, Zeile 16, Zeile 53,

DE 102 00 928 A 1

- der deutschen Patentanmeldung DE 197 19 948 A1, Seite 3, Zeile 36, bis Seite 4, Zeile 13, oder
- der internationalen Patentanmeldung WO 00/22052, Seite 18, Zeile 22, bis Seite 19, Zeile 6,

bekannt.

- 5 [0090] Vorzugsweise werden die Verbindungen (D) aus der Gruppe, bestehend aus 3-(Meth)Acryloyloxypropyltriethoxysilan, 3-(Meth)Acryloyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan und 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan, ausgewählt. Bevorzugt wird Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan verwendet. Besonders bevorzugt werden diese Verbindungen (D) zusammen mit Verbindungen (D) verwendet, worin M = Aluminium. Beispiele besonders gut geeigneter Verbindungen (D) dieser Art sind Aluminium-tris(ethoxylat), -tris(methoxyethylat), -tripropylat, -triisopropylat, -tris(n-butylat) oder -tris(sec.-butylat). Dabei kann das Gewichtsverhältnis von Siliziumverbindung (D) zu Aluminiumverbindung (D) breit variieren; vorzugsweise liegt es bei Siliziumverbindung (D): Aluminiumverbindung (D) = 20 : 1 bis 1 : 1, bevorzugt 15 : 1 bis 1,1 : 1 und insbesondere 10 : 1 bis 1,2 : 1.
- 10 [0091] Das Gewichtsverhältnis der Nanopartikel (A) zu den Verbindungen (D) kann ebenfalls breit variieren. Es richtet sich in erster Linie nach der Funktionalität der Oberfläche der Nanopartikel (A) einerseits und der Funktionalität der Verbindungen (D) andererseits und dem gewünschten Modifizierungsgrad, sodass der Fachmann das Gewichtsverhältnis von (A) : (D) aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche einstellen kann. Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis von (A) : (D) bei 1 : 20 bis 0,5 : 1, bevorzugt 1 : 15 bis 1 : 1 und insbesondere 1 : 10 bis 2 : 1.
- 15 [0092] Des weiteren wird in der Stufe (2) Wasser (E) zugesetzt. Das Wasser dient der Hydrolyse und Kondensation der Verbindungen (D) mit den reaktiven funktionellen Gruppen auf der Oberfläche der Nanopartikel (A). Vorzugsweise wird das Wasser in einer Menge zugesetzt, die gerade ausreicht, um die Hydrolyse und Kondensation zu bewerkstelligen. Die Wassermenge wird so zudosiert, dass lokale Überkonzentrationen vermieden werden. Dies gelingt z. B. durch Eintragen der Wassermenge in das Reaktionsgemisch mit Hilfe von feuchtigkeitsbeladenen Adsorbentien, z. B. Kieselgel oder Molekularsieben, wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln, z. B. 80%igem Ethanol, oder Salzhydraten, z. B. $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Vorzugsweise wird aber reines Wasser eingesetzt.
- 20 [0093] Als Hydrolyse- und Kondensationskatalysatoren können protonen- oder hydroxylionenabspaltende Verbindungen und Amine eingesetzt werden. Spezielle Beispiele sind organische oder anorganische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure oder Essigsäure sowie organische oder anorganische Basen wie Ammoniak, Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, z. B. Natrium, Kalium- oder Calciumhydroxid, und im Reaktionsmedium lösliche Amine, z. B. niedere Alkylamine oder Alkanolamine. Hierbei sind flüchtige Säuren und Basen, insbesondere Salzsäure, Essigsäure, Ammoniak oder Triethylamin bevorzugt.
- 25 [0094] Die resultierende Mischung wird in der Stufe (2) einer schwachen Scherung ausgesetzt. Die schwache Scherung kann mit Hilfe üblicher und bekannter Vorrichtungen, wie Rührer der unterschiedlichsten Art, beispielsweise Ankerührer oder Flügelrührer, ausgeübt werden.
- 30 [0095] Vorzugsweise wird die Stufe (2) bei einer Temperatur von $\leq 40^\circ\text{C}$, bevorzugt $\leq 30^\circ\text{C}$ und insbesondere bei Raumtemperatur durchgeführt.
- 35 [0096] Die Mischung (2) kann mehr oder weniger lang gescherzt werden. Vorzugsweise liegt die Dauer der Scherung bei 10 Minuten bis 10 Stunden, bevorzugt 20 Minuten bis 5 Stunden und insbesondere 30 Minuten bis 3 Stunden.
- 40 [0097] Die erfindungsgemäßen Dispersionen können als solche als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen oder zur Herstellung von optischen Formkörpern und freitragenden Folien eingesetzt werden, wie dies beispielsweise in den eingangs beschriebenen Patentanmeldungen oder in der deutschen Patentanmeldung DE 198 16 136 A1, Spalte 7, Zeile 24, bis Spalte 8, Zeile 57, beschrieben wird.
- 45 [0098] Vorzugsweise werden aber die erfindungsgemäßen Dispersionen zur Herstellung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen, insbesondere von Beschichtungsstoffen, verwendet.
- 50 [0099] Der Gehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen an den erfindungsgemäßen Dispersionen kann breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise wird der Gehalt so eingestellt, dass die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, jeweils bezogen auf ihre Gesamtmenge, die oberflächenmodifizierten Nanopartikel in einer Menge von 0,05 bis 4, bevorzugt 0,07 bis 3,5, besonders bevorzugt 0,1 bis 3, ganz besonders bevorzugt 0,15 bis 2,5 und insbesondere 0,2 bis 2 Gew.% enthalten. Dabei ist es von Vorteil, wenn der Gehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen an den Verbindungen (C), jeweils bezogen auf ihre Gesamtmenge, bei 5 bis 30, bevorzugt 6 bis 28, besonders bevorzugt 7 bis 26, ganz besonders bevorzugt 8 bis 24 und insbesondere 10 bis 22 Gew.% liegt. Wenn ein solcher Anteil nicht über die erfindungsgemäßen Dispersionen eingetragen werden kann, werden noch zusätzliche Mengen an Verbindungen (C) zugesetzt.
- 55 [0100] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen, Klebstoffe und Dichtungsmassen dienen die Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen.
- 60 [0101] Die erfindungsgemäßen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen dienen dem Beschichten, dem Verkleben und dem Abdichten von Kraftfahrzeugkarosserien und Teilen hiervon, Fahrzeugen im Innen- und Außenbereich, Bauwerken im Innen- und Außenbereich, Türen, Fenstern, Möbeln und Hohlglasartikeln sowie im Rahmen der industriellen Lackierung für das Beschichten, Verkleben und Abdichten von Kunststoffteilen, Kleinteilen, Coils, Container, elektrotechnischen Bauteilen und weißer Ware sowie von.
- 65 [0102] Insbesondere dienen die Beschichtungen der Erhöhung der Kratz- und Abriebfestigkeit und der Korrosionsbeständigkeit, der Verbesserung des Reinigungsverhaltens, der Verbesserung der Entformung und der Verringerung der Anhaftung, der Erzeugung eines Antibeschlageffekts, der Erzeugung von Antireflexeigenschaften und/oder der Erhöhung des Berstdruckes.
- [0103] Vor allem aber werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe als Klarlacke zur Herstellung von Klarlakkierungen, insbesondere in farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen, eingesetzt.

[0104] Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Klarlacke werden die erfindungsgemäßen Dispersionen üblichen und bekannten Klarlacken zugesetzt. Methodisch gesehen weist die Herstellung der erfindungsgemäßen Klarlacke keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe üblicher und bekannter Mischmethoden und Vorrichtungen, wie Rührkessel, Ultraturrax, Dissolver, Inline-Dissolver, Zahnkranz-Dispergatoren, statische Mischer, Kneter oder Extruder.

[0105] Geeignete Klarlacke sind Ein- oder Mehrkomponentenklarlacke, Pulverklarlacke, Pulverslurryklarlacke, UV-härtbare Klarlacke oder Sealer, wie sie aus den Patentanmeldungen, Patentschriften und Veröffentlichungen DE 42 04 518 A1, EP 0594058 A1, EP 0 594 071 A1, EP 0 594 142 A1, EP 0604992 A1, EP 0 596 460 A1, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, WO 94/22969 oder WO 92/22615, US 5,474,811 A1, US 5,356,669 A1 oder US 5,605,965 A1, DE 42 22 194 A1, der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990, der Firmenschrift von BASF Coatings AG "Pulverlacke, Pulverlacke für industrielle Anwendungen", Januar 2000, US 4,268,542 A1, DE 195 40 977 A1, DE 195 18 392 A1, DE 196 17 086 A1, DE-A-196 13 547, DE 196 52 813 A1, DE 198 14 471 A1, EP 0 928 800 A1, EP 0 636 669 A1, EP 0 410 242 A1, EP 0 783 534 A1, EP 0 650 978 A1, EP 0 650 979 A1, EP 0 650 985 A1, EP 0 540 884 A1, EP 0 568 967 A1, EP 0 054 505 A1, EP 0 002 866 A1, DE 197 09 467 A1, DE 42 03 278 A1, DE 33 16 593 A1, DE 38 36 370 A1, DE 24 36 186 A1, DE 20 03 579 B1, WO 97/46549, WO 99/14254, US 5,824,373 A1, US 4,675,234 A1, US 4,634,602 A1, US 4,424,252 A1, US 4,208,313 A1, US 4,163,810 A1, US 4,129,488 A1, US 4,064,161 A1, US 3,974,303 A1, EP 0 844 286 A1, DE 43 03 570 A1, DE 34 07 087 A1, DE 40 11 045 A1, DE 40 25 215 A1, DE 38 28 098 A1, DE 40 20 316 A1 oder DE 41 22 743 A1 bekannt sind.

[0106] Besonders bevorzugt werden lösemittelhaltige Ein- und Mehrkomponentenklarlacke, wie sie in den nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldungen DE 100 41 635.7 und DE 101 29 970.2 beschrieben werden, verwendet.

[0107] Diese Klarlacke enthalten vorzugsweise

- mindestens ein Bindemittel mit im statistischen Mittel mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe im Molekül.
- mindestens ein Vernetzungsmittel, enthaltend im statistischen Mittel mindestens eine blockierte oder unblockierte Isocyanatgruppe und mindestens eine funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung im Molekül, wie sie vorstehend beschrieben werden.

[0108] Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen sind Hydroxyl-, Thiol- sowie primäre und sekundäre Aminogruppen, insbesondere Hydroxylgruppen.

[0109] Das Bindemittel kann darüber hinaus noch mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, der vorstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung enthalten.

[0110] Beispiele für geeignete Bindemittel sind thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare, statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebaute lineare und/oder verzweigte und/oder kammartig aufgebaute (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren, Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, "Polyaddition" und "Polyadditionsarze (Polyaddukte)", sowie Seiten 463 und 464, "Polykondensate", "Polykondensation" und "Polykondensationsarze", sowie Seiten 73 und 74, "Bindemittel", verwiesen.

[0111] Beispiele geeigneter (Co)Polymerisate (A) sind (Meth)Acrylat(co)polymerisate oder partiell verseifte Polyvinylester, insbesondere (Meth)Acrylatcopolymere.

[0112] Beispiele geeigneter Polyadditionsarze und/oder Polykondensationsarze (A) sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide, Polyimide, Polyester-Polyurethane, Polyether-Polyurethane oder Polyester-Polyether-Polyurethane, insbesondere Polyester.

[0113] Von diesen Bindemitteln weisen die (Meth)Acrylatcopolymere und die Polyester besondere Vorteile auf und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

[0114] Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Monomere (a) für die Herstellung der (Meth)Acrylatcopolymere sind

- (a1) Monomere, welche mindestens eine Hydroxyl- oder Aminogruppe pro Molekül tragen, wie
- Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure, die sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder die durch Umsetzung der alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure mit einem Alkylenoxid wie Ethylenoxid oder Propylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder -itaconat; oder Hydroxycycloalkylester wie 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder -monoitaconat; Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z. B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern;
 - olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol;
 - Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether;
 - Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, oder anstelle des Umsetzungsproduktes eine äquivalente Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, umgesetzt wird;

DE 102 00 928 A 1

- Aminoethylacrylat, Aminoethylmethacrylat, Allylamin oder N-Methyliminoethylacrylat; und/oder
 - Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit
 Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit (Meth)Acrylsäure und/oder Hy-
 droxyalkyl- und/oder -cycloalkylestern der (Meth)Acrylsäure und/oder weiterer hydroxylgruppehaltiger Mo-
 nomere (a1).

5 (a2) Monomere, welche mindestens eine Säuregruppe pro Molekül tragen, wie

- Acrylsäure, beta-Carboxyethylacrylat, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumar-
 säure oder Itaconsäure;

- olefinisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren oder deren Teilester;

10 - Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester oder
 Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester; oder

- Vinylbenzoësäure (alle Isomere), alpha-Methylvinylbenzoësäure (alle Isomere) oder Vinylbenzsolsulfon-
 säure (alle Isomere).

(a3) Monomere, die im wesentlichen oder völlig frei von reaktiven funktionellen Gruppen sind, wie:

15 Monomere (a31):

Im wesentlichen säuregruppenfreie (Meth)Acrylsäureester wie (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)Acryl-
 20 säureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-
 methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethoxytriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht Mn von vorzugsweise 550 oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)Acryl-
 25 säurederivate (weitere Beispiele geeigneter Monomere (31) dieser Art sind aus der Offenlegungsschrift DE 196 25 773 A1, Spalte 3, Zeile 65, bis Spalte 4, Zeile 20, bekannt). Diese können in untergeordneten Men-
 30 gen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-me-
 thano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-
 35 di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat enthalten. Rahmen der vorlie-
 40 genden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (a31) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Copolymerisate führen, es sei denn, sie sollen in der Form von vernetzten Mikrogelteilchen vorliegen.

Monomere (a32):

Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül. Die ver-
 45 zweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmon-
 oxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können
 Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfraktionen, sein und können sowohl
 verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung sol-
 cher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren,
 bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische
 Ausgangsstoffe sind z. B. Propylentrimer, Propylentetramer und Diisobutylene. Die Vinylester können aber
 auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z. B. indem man die Säure mit Acetylen
 reagieren lässt. Besonders bevorzugt werden – wegen der guten Verfügbarkeit – Vinylester von gesättigten ali-
 phatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt. Vinylester
 dieser Art werden unter der Marke VeoVa® vertrieben (vgl. auch Römpf Lexikon Lacke und Druckfar-
 ben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 598).

Monomere (a33):

Diarylethylene, insbesondere solche der allgemeinen Formel I:



50 worin die Reste R², R³, R⁴ und R⁵ jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte
 oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylary-
 55 l- Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei der Variablen R², R³,
 R⁴ und R⁵ für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere sub-
 stituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen. Beispiele geeigneter Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Propyl,
 Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Amyl, Hexyl oder 2-Ethylhexyl. Beispiele geeigneter Cycloalkylre-
 60 ste sind Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Beispiele geeigneter Alkylcycloalkylreste sind Methylen-
 cyclohexan, Ethylenyclohexan oder Propan-1,3-diyl-cyclohexan. Beispiele geeigneter Cycloalkylalkylreste
 sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylcyclohex-1-yl. Beispiele geeigneter Arylreste sind
 Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl, vorzugsweise Phenyl und Naphthyl und insbesondere Phenyl. Beispiele ge-
 65 eigneter Alkylarylreste sind Benzyl oder Ethenyl- oder Propan-1,3-diylbenzol. Beispiele geeigneter Cyclo-
 alkylarylreste sind 2-, 3- oder 4-Phenylcyclohex-1-yl. Beispiele geeigneter Arylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Me-
 thyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylphen-1-yl. Beispiele geeigneter Arylcycloalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Cy-
 clohexylphen-1-yl. Vorzugsweise handelt es sich bei den Arylresten R², R³, R⁴ und/oder R⁵ um Phenyl- oder
 Naphthylreste, insbesondere Phenylreste. Die in den Resten R², R³, R⁴ und/oder R⁵ gegebenenfalls vorhande-
 70 nen Substituenten sind elektronenziehende oder elektronenschiebende Atome oder organische Reste, insbe-
 sondere Halogenatome, Nitril-, Nitro-, partiell oder vollständig halogenierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcyclo-
 alkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl- Arylalkyl- und Arylcycloalkylreste; Aryloxy-, Al-

DE 102 00 928 A 1

kyloxy- und Cycloalkyloxyreste; und/oder Arylthio-, Alkylthio- und Cycloalkylthioreste. Besonders vorteilhaft sind Diphenylethylen, Dinaphthalinethylen, cis- oder trans-Stilben oder Vinyliden-bis(4-nitrobenzol), insbesondere Diphenylethylen (DPE), weswegen sie bevorzugt verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Monomeren (a33) eingesetzt, um die Copolymerisation in vorteilhafter Weise derart zu regeln, dass auch eine radikalische Copolymerisation in Batch-Fahrweise möglich ist.

5

Monomere (a34):

Vinylaromatische Kohlenwasserstoffe wie Styrol, Vinyltoluol, Diphenylethylen oder alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol.

Monomere (a35):

Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril.

10

Monomere (a36):

Vinylverbindungen, insbesondere Vinyl- und/oder Vinylidendifluoride wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendifluorid oder Vinylidendifluorid; N-Vinylamide wie Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylcaprolactam oder N-Vinylpyrrolidon; 1-Vinylimidazol; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; und/oder Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure.

15

Monomere (a37):

Allylverbindungen, insbesondere Allylether und -ester wie Allylmethyl-, -ethyl-, -propyl- oder -butylether oder Allylacetat, -propionat oder -butyrat.

20

Monomere (a38):

Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen; insbesondere Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE 38 07 571 A1 auf den Seiten 5 bis 7, der DE 37 06 095 A1 in den Spalten 3 bis 7, der EP 0 358 153 B1 auf den Seiten 3 bis 6, in der US 4,754,014 A1 in den Spalten 5 bis 9, in der DE 44 21 823 A1 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind.

25

Monomere (a39):

Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien.

30

und/oder

(a4) Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure oder Allylglycidylether.

35

[0115] Höherfunktionelle Monomere der vorstehend beschriebenen Art werden im allgemeinen in untergeordneten Mengen eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der (Meth)Acrylatcopolymersate führen, es sei denn, man will gezielt vernetzte polymere Mikroteilchen herstellen.

40

[0116] Die (Meth)Acrylatcopolymersate weisen je nach Verwendungszweck des erfundungsgemäßen Beschichtungsstoffs eine Glasübergangstemperatur von -50°C bis +110, vorzugsweise -30 bis +80, bevorzugt -15 bis +70, besonders bevorzugt -15 bis +50, ganz besonders bevorzugt -15 bis +40 und insbesondere -15 bis +30°C auf. Vorzugsweise liegt die Säurezahl bei 3 bis 100 mg KOH/g. Ebenso kann ihr Gehalt an isocyanatreaktiven Gruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, breit variieren; vorzugsweise liegt ihre Hydroxylzahl bei 20 bis 300, bevorzugt 30 bis 250, besonders bevorzugt 40 bis 200, ganz besonders bevorzugt 60 bis 190 insbesondere 80 bis 180 mg KOH/g. Besondere Vorteile resultieren aus der Verwendung der Monomeren (a2) 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl- und 4-Hydroxybutylacrylat und -methacrylat.

45

[0117] Beispiele geeigneter Herstellverfahren für (Meth)Acrylatcopolymersate (A) werden in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 767 185 A1, den deutschen Patenten DE 22 14 650 B1 oder DE 27 49 576 B1 und den amerikanischen Patentschriften US 4,091,048 A1, US 3,781,379 A1, US 5,480,493 A1, US 5,475,073 A1 oder US 5,534,598 A1 oder in dem Standardwerk Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seiten 24 bis 255, 1961, beschrieben. Als Reaktoren für die Copolymerisation kommen die üblichen und bekannten Rührkessel, Rührkesselskaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in der Patentschriften und den Patentanmeldungen DE 10 71 241 B1, EP 0 498 583 A1 oder DE 198 28 742 A1 oder in dem Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht.

50

[0118] Beispiele geeigneter Polyester sind insbesondere aliphatische Polyester auf der Basis von Hexahydrophthalsäureanhydrid. Die Polyester sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise unter der Marke Desmophen® 2089, A 575 und 670 von der Firma Bayer AG vertrieben.

55

[0119] Die Herstellung solcher Polyester wird beispielsweise in dem Standardwerk Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Band 14, Urban & Schwarzenberg, München, Berlin, 1963, Seiten 80 bis 89 und Seiten 99 bis 105, sowie in den Büchern: "Résines Alkydes-Polyesters" von J. Bourry, Paris, Verlag Dunod, 1952, "Alkyd Resins" von C. R. Martens, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1961, sowie "Alkyd Resin Technology" von T. C. Patton, Interscience Publishers, 1962, beschrieben.

65

[0120] Die Einführung von reaktiven funktionellen Gruppen mit mindestens einer durch aktinische Strahlung aktivierbaren Bindung kann beispielsweise durch polymeranaloge Umsetzung der vorstehend beschriebenen (Meth)Acrylatcopolymersate mit geeigneten Verbindungen, die durch aktinische Strahlung aktivierbare Bindungen enthalten, erfolgen.

Beispielsweise können gegebenenfalls vorhandene seitenständige Glycidylgruppen der (Meth)Acrylatcopolymereisate mit (Meth)Acrylsäure umgesetzt werden. Oder es können ein Teil der Hydroxylgruppen mit Verbindungen umgesetzt werden, die eine freie Isocyanatgruppe und mindestens eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten. Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethyl)-benzol (TM[®] der Firma Cytec) oder Vinylisocyanat.

5 [0121] Der Gehalt der erfindungsgemäßen Klarlacke an den Bindemitteln kann breit variieren und richtet sich in erster Linie nach der Funktionalität der Bindemittel einerseits und der Vernetzungsmittel andererseits. Vorzugsweise liegt der Gehalt, bezogen auf den Festkörper eines erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, bei 20 bis 90, bevorzugt 25 bis 85, besonders bevorzugt 30 bis 80, ganz besonders bevorzugt 35 bis 75 und insbesondere 40 bis 70 Gew.-%.

10 [0122] Das Vernetzungsmittel nimmt vorzugsweise sowohl an der thermischen Härtung als auch an der Härtung mit aktinischer Strahlung teil.

[0123] Das Vernetzungsmittel enthält im statistischen Mittel mindestens eine, insbesondere mindestens zwei unblockierte oder mindestens zwei blockierte Isocyanatgruppen im Molekül.

[0124] Beispiele geeigneter Blockierungsmittel für Isocyanatgruppen sind

- 15 i) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, tert.-Butylphenol, Hydroxybenzoësäure, Ester dieser Säure oder 2,5-di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;
ii) Lactame, wie ϵ -Caprolactam, δ -Valerolactam, γ -Butyrolactam oder β -Propiolactam;
iii) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methyl-ester oder Acetylacetone;
- 20 iv) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmono-propylether Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether, Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorohydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;
- 25 v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;
- 30 vi) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
- vii) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;
- viii) Amine wie Diphenylamin, Phenylnaphthylamin, Xyridin, N-Phenylxyridin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;
- 35 ix) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;
- x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylenthioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;
- xi) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
- xii) Imine wie Ethylenimin;
- 40 xiii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime;
- xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;
- xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder
- xvi) substituierte Pyrazole, insbesondere Dimethylpyrazole, oder Triazole; sowie
- xvii) Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und Triazole, Malonester und Acetessigsäureester oder Dimethylpyrazol und Succinimid.

45 [0125] Außerdem enthält das Vernetzungsmittel im statistischen Mittel mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, funktionelle Gruppen mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung im Molekül, wie sie vorstehend beschrieben werden.

[0126] Das Vernetzungsmittel kann in beliebiger Weise hergestellt werden.

50 [0127] Von besonderem Vorteil sind indes Vernetzungsmittel, die aus mindestens einem Polyisocyanat mit einer Isocyanatfunktionalität von mindestens 2,0 hergestellt werden. Vorzugsweise hatte das Polyisocyanat eine Isocyanatfunktionalität von 2,0 bis 6,0, bevorzugt 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt 2,0 bis 4,5 und insbesondere 2,0 bis 3,5. Im Hinblick auf die bessere Witterungsbeständigkeit und Vergilbungsbeständigkeit werden aliphatische und cycloaliphatische Polyisocyanate bevorzugt verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "cycloaliphatisches Diisocyanat" ein Diisocyanat, worin mindestens eine Isocyanatgruppe an einen cycloaliphatischen Rest gebunden ist.

55 [0128] Beispiele geeigneter cycloaliphatischer Polyisocyanate mit einer Isocyanatfunktionalität von 2,0 sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoeth-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, insbesondere Isophorondiisocyanat.

60 [0129] Beispiele geeigneter acyclischer aliphatischer Diisocyanate mit einer Isocyanatfunktionalität von 2,0 sind Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptamethylendiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cy-

clohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan.

[0130] Von diesen ist Hexamethylendiisocyanat von besonderem Vorteil und wird deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

[0131] Beispiele geeigneter Polyisocyanate mit einer Isocyanatfunktionalität > 2 sind Polyisocyanate, insbesondere auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat, die Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminoxydiazindion-, Urethan-, Harnstoff-, Carbodiimid- und/oder Uretidiongruppen aufweisen und die in üblicher und bekannter Weise aus den vorstehend beschriebenen Diisocyanaten erhältlich sind. Hiervon sind die allophanatgruppenhaltigen von Vorteil und werden deshalb erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet. Beispiel geeigneter Herstellungsverfahren und Polyisocyanate sind aus den Patentschriften CA 2,163,591 A, US 4,419,513 A, US 4,454,317 A, EP 0 646 608 A1, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A1, DE 40 15 155 A1, EP 0 303 150 A1, EP 0 496 208 A1, EP 0 524 500 A1, EP 0 566 037 A1, US 5,258,482 A1, US 5,290,902 A, EP 0 649 806 A1, DE 42 29 183 A1 oder EP 0 531 820 A1 bekannt.

[0132] Die vorstehend beschriebenen Polyisocyanate werden mit mindestens einer Verbindung umgesetzt, die mindestens eine, insbesondere eine, isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und mindestens eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung enthält, umgesetzt.

[0133] Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen sind Hydroxyl-, Thiol- und/oder primäre und/oder sekundäre Aminogruppen, insbesondere Hydroxylgruppen.

[0134] Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung aktivierbarer Bindungen sind die vorstehend beschriebenen.

[0135] Beispiele geeigneter Verbindungen mit mindestens einer, insbesondere einer, isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe sowie mindestens einer, insbesondere einer, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül sind

- Allylalkohol oder 4-Butylvinylether;
- Hydroxyalkylester und Hydroxycycloalkylester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure, insbesondere der Acrylsäure, die durch Veresterung aliphatischer Diole, beispielsweise der vorstehend beschriebenen niedermolekularen Diole B), mit Acrylsäure oder Methacrylsäure oder durch Umsetzung von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutyl-, Bis(hydroxymethyl)cyclohexanacrylat oder -methacrylat; von diesen sind 2-Hydroxyethylacrylat und 4-Hydroxybutylacrylat besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet; oder
- Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z. B. epsilon-Caprolacton, und diesen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern.

[0136] Die Umsetzung bietet keine methodischen Besonderheiten, sondern erfolgt wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 928 800 A1, Seite 4, Zeilen 41 bis 54, beschrieben.

[0137] Sind die erfindungsgemäßen Klarlacke Zwei- oder Mehrkomponentensysteme, werden die vorstehend beschriebenen höherfunktionellen Polyisocyanats als Vernetzungsmittel eingesetzt.

[0138] Sind die erfindungsgemäßen Klarlacke Einkomponentensysteme, werden die Polyisocyanate mit mindestens einem der vorstehend beschriebenen Blockierungsmittel zu den entsprechenden blockierten Isocyanatgruppen enthaltenen Vernetzungsmitteln umgesetzt.

[0139] In einer ersten bevorzugten Variante erfolgt die Herstellung des Vernetzungsmittels durch die Umsetzung der vorstehend beschriebenen Verbindungen mit den Polyisocyanaten in einem Molverhältnis, dass im statistischen Mittel noch mindestens eine freie Isocyanatgruppe im resultierenden Addukt verbleibt, die für die Umsetzung mit den vorstehend beschriebenen Blockierungsmitteln zur Verfügung steht.

[0140] In einer zweiten bevorzugten Variante erfolgt die Herstellung des Vernetzungsmittels durch die Umsetzung der vorstehend beschriebenen Blockierungsmittel mit den Polyisocyanaten in einem Molverhältnis, dass im statistischen Mittel noch mindestens eine freie Isocyanatgruppe im Addukt verbleibt, die für die Umsetzung mit den vorstehend beschriebenen Verbindungen zur Verfügung steht.

[0141] In einer dritten bevorzugten Variante erfolgt die Herstellung des Vernetzungsmittels, indem man die vorstehend beschriebenen Verbindungen und die vorstehend beschriebenen Blockierungsmittel in einem Eintopfverfahren mit den Polyisocyanaten umsetzt.

[0142] Unabhängig davon, welche Variante für die Herstellung der Vernetzungsmittel gewählt wird, sind hierin keine freien Isocyanatgruppen mehr vorhanden bzw. mehr nachweisbar.

[0143] Der Gehalt der erfindungsgemäßen Klarlacke an den Vernetzungsmitteln kann breit variieren und richtet sich vor allem nach der Funktionalität des Vernetzungsmittels (A) einerseits und der Funktionalität des Bindemittels (B) andererseits. Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Einkomponentensystem, bezogen auf seinen Festkörper, 10 bis 80, bevorzugt 15 bis 75, besonders bevorzugt 20 bis 70, ganz besonders bevorzugt 25 bis 65 und insbesondere 30 bis 60 Gew.-%.

[0144] Darüber hinaus kann der erfindungsgemäßen Klarlack noch übliche und bekannte Zusatzstoffe in wirksamen Mengen enthalten, wie sie beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 24 171 A1, Seite 8, Zeilen 5 bis 46, und Seite 8, Zeile 61, bis Seite 9, Zeile 32, bekannt sind, insbesondere Photoinitiatoren, wie solche vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf Römpf Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen), oder kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, verwiesen), insbesondere Benzophenone, Benzoine oder Benzoinether oder Phosphinoxide.

[0145] Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen

Lackierungen unter Anwendung von Hitze oder Hitzee und aktinischer Strahlung nicht geschädigt werden, in Betracht. Geeignete Substrate bestehen beispielsweise aus Metallen, Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunden, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundenen Baustoffen, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunden dieser Materialien. Die Oberflächen dieser Materialien können bereits vorlackiert oder vorbeschichtet sein.

[0146] Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht.

[0147] Mit der erfindungsgemäßen Beschichtung können auch grundierte oder nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) sowie deren Polymerblends oder die mit diesen Kunststoffen hergestellten faserverstärkten Kompositmaterialien lackiert werden.

[0148] Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

[0149] Besondere Vorteile zeigen die erfindungsgemäßen Klarlacke und die erfindungsgemäßen Klarlackierungen in der Automobilserien- und Reparatlackierung als klare und transparente, hochkratzfeste, hochglänzende flexible, chemikalienbeständige, witterungsbeständige, säure- und wasserbeständige, fest haftende, steinschlagfeste Klarlackierungen im Rahmen von farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen.

[0150] Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen können in unterschiedlicher erfindungsgemäßer Weise hergestellt werden.

[0151] Eine erste bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Lackierverfahrens umfaßt die Verfahrensschritte:

- 25 (I) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Wasserbasislacks auf das Substrat,
- (II) Trocknen der Basislackschicht,
- (III) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation der erfindungsgemäßen Dispersion auf die Basislackschicht und
- (IV) gemeinsame Härtung der Basislackschicht und der erfindungsgemäßen Klarlackschicht, wodurch die Basislackierung und die erfindungsgemäße Klarlackierung resultieren (Nass-in-nass-Verfahren).

[0152] Diese Variante bietet insbesondere bei der Lackierung von Kunststoffen besondere Vorteile und wird deshalb hier besonders bevorzugt angewandt.

[0153] Eine zweite bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Lackierverfahrens umfaßt die Verfahrensschritte:

- 35 (I) Herstellen einer Füllerlackschicht durch Applikation eines Füllers auf das Substrat,
- (II) Härtung der Füllerlackschicht, wodurch die Füllerlackierung resultiert,
- (III) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Wasserbasislacks auf die Füllerlackierung,
- (IV) Trocknen der Basislackschicht,
- 40 (V) Herstellen der erfindungsgemäßen Klarlackschicht durch Applikation der erfindungsgemäßen Dispersion auf die Basislackschicht und
- (VI) gemeinsame Härtung der Basislackschicht und der erfindungsgemäßen Klarlackschicht, wodurch die Basislackierung und die erfindungsgemäße Klarlackierung resultieren (Nass-in-nass-Verfahren).

45 [0154] Eine dritte bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Lackierverfahrens umfaßt die Verfahrensschritte:

- (I) Herstellen einer Füllerlackschicht durch Applikation eines Füllers auf das Substrat,
- (II) Trocknung der Füllerlackschicht,
- (III) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Wasserbasislacks auf die Füllerlackschicht,
- 50 (IV) Trocknen der Basislackschicht,
- (V) Herstellen der erfindungsgemäßen Klarlackschicht durch Applikation der erfindungsgemäßen Dispersion auf die Basislackschicht und
- (VI) gemeinsame Härtung der Füllerlackschicht, der Basislackschicht und der erfindungsgemäßen Klarlackschicht, wodurch die Füllerlackierung, die Basislackierung und die erfindungsgemäße Klarlackierung resultieren (erweitertes Nass-in-nass-Verfahren).

[0155] Eine vierte bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Lackierverfahrens umfaßt die Verfahrensschritte:

- 60 (I) Abscheiden einer Elektrotauchlackschicht auf dem Substrat,
- (II) Trocknen der Elektrotauchlackschicht,
- (III) Herstellen einer ersten Basislackschicht durch Applikation eines ersten Basislacks auf der Elektrotauchlackschicht,
- (IV) gemeinsame Härtung der Elektrotauchlackschicht und der ersten Basislackschicht, wodurch die Elektrotauchlackierung und die erste Basislackierung resultieren (Nass-in-nass-Verfahren),
- 65 (V) Herstellen einer zweiten Basislackschicht durch Applikation eines zweiten Basislacks auf die erste Basislackierung,
- (VI) Trocknen der zweiten Basislackschicht,
- (VII) Herstellen der erfindungsgemäßen Klarlackschicht durch Applikation der erfindungsgemäßen Dispersion auf

DE 102 00 928 A 1

die Basislackschicht und

(VII) gemeinsame Härtung der zweiten Basislackschicht und der erfindungsgemäßen Klarlackschicht, wodurch die zweite Basislackierung und die erfindungsgemäße Klarlackierung resultieren (Nass-in-nass-Verfahren).

[0156] Die drei letzgenannten Varianten bieten insbesondere bei der Erstlackierung von Automobilkarosserien besondere Vorteile und werden deshalb hier ganz besonders bevorzugt angewandt. 5

[0157] Es ist ganz besonderer Vorteil der aus der erfindungsgemäßen Klarlacken hergestellten Beschichtungen, dass sie auch auf bereits ausgehärteten Elektrotauchlackierungen, Füllerlackierungen, Basislackierungen oder üblichen und bekannten Klarlackierungen hervorragend haften, sodass sie sich ausgezeichnet für die Autoreparaturlackierung oder die Kratzfestausstattung von exponierten Stellen von lackierten Automobilkarosserien eignen. 10

[0158] Die Applikation der erfindungsgemäßen Klarlacke kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z. B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen erfolgen. Dabei kann das zu beschichtende Substrat als solches ruhen, wobei die Applikationseinrichtung oder -anlage bewegt wird. Indes kann auch das zu beschichtende Substrat, insbesondere ein Coil, bewegt werden, wobei die Applikationsanlage relativ zum Substrat ruht oder in geeigneter Weise bewegt wird. 15

[0159] Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauflauf (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air-Heißspritzen. Die Applikationen kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80°C durchgeführt werden, so dass geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne dass bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des Wasserbasislacks und seines gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, dass der Klarlack nur sehr kurz in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird. 20

[0160] Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit einem gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem geeigneten Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem erfindungsgemäßen Klarlack selbst, betrieben wird. 25

[0161] Im allgemeinen werden die Elektrotauchlackschicht, die Füllerlackschicht, die Basislackschicht und die erfindungsgemäße Klarlackschicht in einer Naßschichtdicke appliziert, dass nach ihrer Aushärtung Schichten mit der für ihre Funktionen notwendigen und vorteilhaften Schichtdicken resultieren. Im Falle der Elektrotauchlackierung liegt diese Schichtdicke bei 10 bis 70, vorzugsweise 10 bis 60, besonders bevorzugt 15 bis 50 und insbesondere 15 bis 45 µm; im Falle der Füllerlackierung liegt sie bei 10 bis 150, vorzugsweise 10 bis 120, besonders bevorzugt 10 bis 100 und insbesondere 10 bis 90 µm; im Falle der Basislackierung liegt sie bei 5 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40, besonders bevorzugt 5 bis 30 und insbesondere 10 bis 25 µm; und im Falle der erfindungsgemäßen Klarlackierungen liegt sie bei 10 bis 100, vorzugsweise 15 bis 80, besonders bevorzugt 20 bis 70 und insbesondere 25 bis 60 µm. Es kann aber auch der aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 817 614 A1 bekannte Mehrschichtaufbau aus einer Elektrotauchlackierung, einer ersten Basislackierung, einer zweiten Basislackierung und einer erfindungsgemäßen Klarlackierung angewandt werden, worin die Gesamtschichtdicke der ersten und zweiten Basislackierung bei 15 bis 40 µm liegt und die Schichtdicke der ersten Basislackierung 20 bis 50% der besagten Gesamtschichtdicke beträgt. 30

[0162] Beispiele geeigneter kathodischer Elektrotauchlacke sowie ggf. von Nass-in-nass-Verfahren unter Einbeziehung von Elektrotauchlackschichten werden in der japanischen Patentanmeldung 1975-142501 (japanische Offenlegungsschrift JP 52-065534 A2, Chemical Abstracts Referat Nr. 87: 137427) oder den Patentschriften US 4,375,498 A1, US 4,537,926 A1, US 4,761,212 A1, EP 0 529 335 A1, DE 41 25 459 A1, EP 0 595 186 A1, EP 0 074 634 A1, EP 0 505 445 A1, DE 42 35 778 A1, EP 0 646 420 A1, EP 0 639 660 A1, EP 0 817 648 A1, DE 195 12 017 C1, EP 0 192 113 A2, DE 41 26 476 A1 oder WO 98/07794 beschrieben. 40

[0163] Desgleichen sind geeignete Füller, insbesondere wäßrige Füller, die auch als Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten bezeichnet werden, beispielsweise aus den Patentschriften US 4,537,926 A1, EP 0 529 335 A1, EP 0 595 186 A1, EP 0 639 660 A1, DE 44 38 504 A1, DE 43 37 961 A1, WO 89/10387, US 4,450,200 A1, US 4,614,683 A1 oder WO 490/26827 bekannt. 45

[0164] Geeignete Basislacke, insbesondere Wasserbasislacke, und ihre Verwendung zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen, insbesondere nach dem Naß-in-naß-Verfahren sind aus den Patentanmeldungen EP 0 089 497 A1, EP 0 256 540 A1, EP 0 260 447 A1, EP 0 297 576 A1, WO 96/12747, EP 0 5 523 610 A1, EP 0 228 003 A1, EP 0 397 806 A1, EP 0 574 417 A1, EP 0 531 510 A1, EP 0 581 211 A1, EP 0 708 788 A1, EP 0 593 454 A1, DE-A-43 28 092 A1, EP 0 299 148 A1, EP 0 394 737 A1, EP 0 590 484 A1, EP 0 234 362 A1, EP 0 234 361 A1, EP 0 543 817 A1, WO 95/14721, EP 0 521 928 A1, EP 0 522 420 A1, EP 0 522 419 A1, EP 0 649 865 A1, EP 0 536 712 A1, EP 0 596 460 A1, EP 0 596 461 A1, EP 0 584 818 A1, EP 0 669 356 A1, EP 0 634 431 A1, EP 0 678 536 A1, EP 0 354 261 A1, EP 0 424 705 A1, WO 97/49745, WO 97/49747, EP 0 401 565 A1, EP 0 496 205 A1, EP 0 358 979 A1, EP 469 389 A1, DE 24 46 442 A1, DE 34 09 080 A1, DE 195 47 944 A1, DE 197 41 554.7 A1 oder EP 0 817 684, Spalte 5, Zeilen 31 bis 45, bekannt. 50

[0165] Die Elektrotauchlackschicht, Füllerlackschicht, Basislackschicht und erfindungsgemäße Klarlackschicht können thermisch gehärtet, und die Füllerlackschicht, Basislackschicht und erfindungsgemäße Klarlackschicht können thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual Cure) gehärtet werden. Insbesondere wird die erfindungsgemäße Klarlackschicht thermisch und mit aktinischer Strahlung gehärtet. 55

[0166] Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 45 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Lackschichten oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 90°C und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchte < 10 g Wasser/kg Luft, insbesondere < 5 g/kg Luft, unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Lackschichten eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung. 60

[0167] Die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und 65

DE 102 00 928 A1

bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Besirahlen mit IR-Lampen. Hierbei kann die thermische Härtung auch stufenweise erfolgen.

[0168] Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur von 50 bis 200°C, besonders bevorzugt 60 bis 190°C und insbesondere 80 bis 180°C während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, besonders bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 min bis 45 min.

[0169] Vorzugsweise wird die Härtung mit aktinischer Strahlung mit UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlen durchgeführt. Vorzugsweise wird hierbei eine Dosis von 1.000 bis 3.000, bevorzugt 1.100 bis 2.900, besonders bevorzugt 1.200 bis 2.800, ganz besonders bevorzugt 1.300 bis 2.700 und insbesondere 1.400 bis 2.600 mJ/cm² angewandt. Gegebenenfalls kann diese Härtung mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der Lackschichten gewährleistet werden. Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas oder einer sauerstoffabgereicherten Atmosphäre gearbeitet werden.

[0170] Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Blitzlampen der Firma VISIT, Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise in R. Holmes, U. V. and E. B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984, beschrieben. Weitere Beispiele geeigneter Verfahren und Vorrichtungen zur Härtung mit aktinischer Strahlung werden in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A1, Spalte 10, Zeilen 31 bis 61, beschrieben.

[0171] Bei kompliziert geformten Werkstücken, wie sie für Automobilkarosserien vorgesehen sind, können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und andere konstruktionsbedingte Hinterschneidungen mit Punkt-, Kleinfächern- oder Rundumstrahlern verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten (partiell) ausgehärtet werden.

[0172] Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., dass abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektronenstrahlung gehärtet wird.

[0173] Werden die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung zusammen angewandt, können diese Methoden gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden alternierend verwendet, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden.

[0174] Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen weisen ein hervorragendes Eigenschaftsprofil auf, das hinsichtlich der Mechanik, Optik, Korrosionsbeständigkeit und Haftung sehr gut ausgewogen ist. So weisen die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen die vom Markt geforderte hohe optische Qualität und Zwischenschichthaftung auf und werfen keine Probleme, wie mangelnde Schwitzwasserbeständigkeit, Rißbildung (mudcracking) oder Verlaufsstörungen oder Oberflächenstrukturen in den erfindungsgemäßen Klarlackierungen auf.

[0175] Insbesondere weisen die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen einen hervorragenden Metallic-Effekt, einen hervorragenden D.O.I. (distinctiveness of the reflected image) und eine hervorragende Oberflächenglätte auf. Sie sind witterungsstabil, resistent gegenüber Chemikalien und Vogelkot und hochkratzfest.

[0176] Demzufolge weisen die erfindungsgemäßen grundierten oder ungrundierten Substrate, die mit mindestens einer erfindungsgemäßen Beschichtung beschichtet sind, bei einem besonders vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaftsprofil eine besonders lange Gebrauchsduer auf, was sie wirtschaftlich, ästhetisch und technisch besonders wertvoll macht.

Beispiele

Beispiele 1 bis 3

50 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen 1 bis 3

[0177] Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen 1 bis 3 wurden jeweils 40,9 Gewichtsteile Dipentaeurythritpentaacrylat, 35,2 Gewichtsteile n-Propanol und 4,4 Gewichtsteile Siliziumdioxid-Nanopartikel miteinander vermischt. Bei Beispiel 1 wurde Aerosil® 200, bei Beispiel 2 Aerosil® 130 und bei Beispiel 3 Aerosil® OX 50 der Firma Degussa verwendet. Die resultierenden Mischungen wurden in der ersten Stufe während einer Stunde in einer Perlmühle (Firma Vollrath VSME) gemahlen. Dabei stiegen die Temperaturen nicht über 30°C. Anschließend wurden die Mahlkörper abgetrennt.

[0178] In der Stufe (1) erhaltene Mischungen (1.1) bis (3.1) wurde in der zweiten Stufe (2) jeweils mit 10,3 Gewichtsteilen 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan, 6,3 Gewichtsteilen Aluminium-tris(sec.-butylat) und 3 Gewichtsteilen Wasser vermischt. Die resultierende Mischung der Stufe (2) wurde während einer Stunde bei Raumtemperatur mit einem Flügelräher gerührt.

[0179] Der erfindungsgemäßen Dispersionen waren für alle Verwendungszwecke geeignet, die in der deutschen Patentanmeldung DE 198 16 136 A1, Spalte 7, Zeile 51, bis Spalte 8, Zeile 57, beschrieben werden.

Herstellbeispiel 1

Die Herstellung eines Bindemittels

[0180] In einen Laborreaktor mit einem Nutzvolumen von 4 l, der mit einem Rührer, einem Tropftrichter für den Monomerzulauf und einem Tropftrichter für den Initiatorzulauf, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer und Rückflußküller ausgestattete war, wurden 650 Gewichtsteile einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 bis 172°C vorgelegt. Das Lösemittel wurde auf 140°C aufgeheizt, wonach bei dieser Temperatur unter Rühren eine Monomermischung aus 652 Gewichtsteilen Ethylhexylacrylat, 383 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat, 143 Gewichtsteilen Styrol, 213 Gewichtsteilen 4-Hydroxybutylacrylat und 49 Gewichtsteilen Acrylsäure während vier Stunden und eine Initiatorlösung aus 113 Gewichtsteilen tert.-Butylperethylhexanoat und 113 Gewichtsteilen des aromatischen Lösemittels während viereinhalb Stunden gleichmäßig zudosiert wurden. Mit den Zuläufen wurde gleichzeitig begonnen. Nach der Beendigung des Initiatorzulaufs wurde die Reaktionsmischung während zwei Stunden bei 140°C gehalten und danach abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde mit einer Mischung aus 1-Methoxypropylacetat-2, Butylglykolacetat und Butylacetat verdünnt. Die resultierende Bindemittellösung wies einen Festkörpergehalt von 65 Gew.-% auf (1 h/130°C). Die Säurezahl lag bei 15 mg KOH/g Festharz.

Beispiele 4 bis 8

Die Herstellung erfindungsgemäßer Dual-Cure-Klarlacke und erfindungsgemäßer Klarlackierungen hieraus

[0181] Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Dual-Cure-Klarlacke der Beispiele 4 bis 8 wurde zunächst ein Stammlack aus 35,9 Gewichtsteilen der Bindemittellösung des Herstellbeispiels 1, 1,0 Gewichtsteilen eines substituierten Hydroxyphenyltriazins (65%-ig in Toluol), 1,0 Gewichtsteilen N-Methyl-2,2,6,6-tetramethyl-piperidinyester (Tinuvin® 123 der Firma Ciba Specialty Chemicals), 0,4 Gewichtsteilen eines Verlaufmittelsmittels (BYK® 306 der Firma Byk Chemie), 0,5 Gewichtsteilen Lucirin® TPO (Photoinitiator der Firma BASF Aktiengesellschaft), 1,0 Gewichtsteilen Genocure® MBF (Photoinitiator der Firma Rahn), 2,0 Gewichtsteilen Irgacure® 184 (Photoinitiator der Firma Specialty Chemicals, Inc.), 10,8 Gewichtsteilen Solventnaphtha und 27,4 Gewichtsteilen Butyldiglykolacetat hergestellt.

[0182] Anschließend wurde der Stammlack jeweils mit der erfindungsgemäßen Dispersion des Beispiels 1 und dem Isocyanatoacrylat Roskydal® UA VPLS 2337 der Firma Bayer AG (Basis: Trimeres Hexamethylendiisocyanat; Gehalt an Isocyanatgruppen: 12 Gew.-%) vermischt. Bei den Beispielen 5 bis 8 wurde noch zusätzlich Dipentaerythritpentaacrylat zugegeben. Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die stoffliche Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Klarlacke.

Tabelle 1

35

Die stoffliche Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Klarlacke der Beispiele 4 bis 8

Bestandteil	Beispiele (Gewichtsteile):					40
	4	5	6	7	8	
Erfindungsgemäße Dispersion (Beispiel 1): entsprechend	38	31,8	25	17,6	9,3	45
Gewichtsteile an Dipentaerythritpentaacrylat:	15,5	13,0	10,2	7,2	3,8	50
Gewichtsteile an Aerosil ® 200:	1,7	1,4	1,1	0,8	0,4	
Zusätzliches Dipentaerythritpentaacrylat:	0,0	3,2	6,8	10,8	15,1	55
Stammlack:	62	64,9	68,1	71,7	75,6	60
Isocyanatoacrylat:	23,2	24,4	25,6	26,9	28,4	65

[0183] Die Klarlacke der Beispiele 4 bis 8 wurden mit Hilfe einer Kastenrakel auf entfettete Glasplatten in einer Naßschichtdicke von 100 µm appliziert. Die resultierenden Klarlacksschichten wurden während 5 Minuten bei Raumtemperatur und während 10 Minuten bei 80°C abgelöst und getrocknet. Anschließend wurden sie zunächst mit UV-Strahlung

DE 102 00 928 A 1

einer Dosis von 1.500 mJ/cm² und danach während 20 Minuten bei 140°C thermisch gehärtet.

[0184] Die Kratzfestigkeit wurde mit Hilfe des Stahlwolle-Tests bestimmt. Dazu wurde die flache Seite eines Schlosserhammers nach DIN 1041 mit einer Lage Stahlwolle bespannt. Dann wurde der Hammer vorsichtig im rechten Winkel auf die Klarlackierungen aufgesetzt und ohne zu verkanten und ohne zusätzliche Körperkraft in einer Spur über die Klarlackierungen geführt. Es mußten bei jeder Prüfung 10 Doppelhübe während 15 Sekunden durchgeführt werden. Das Schädigungsbild wurde wie folgt benotet:

Note Schädigungsbild

- | | | |
|----|---|---------------------------------|
| 10 | 1 | keine Kratzer |
| | 2 | geringe Anzahl an Kratzern |
| | 3 | mäßige Anzahl an Kratzern |
| | 4 | mittelstarke Anzahl an Kratzern |
| | 5 | große Anzahl an Kratzern |
| 15 | 6 | sehr viele Kratzer |

[0185] Außerdem wurde das Schädigungsbild nach 200 Doppelhüben ermittelt und die Tiefe der Kratzer qualitativ bestimmt.

20 [0186] Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Die Ergebnisse des Stahlwolle-Kratztests

25	Klarlackierung	Beispiele:				
		4	5	6	7	8
30						
	10 Doppelhübe (Note):	2	2	3	3	4
35						
	200 Doppelhübe (Note):	3	3	4	4	5
40						
	Tiefe der Kratzer (200 Doppelhübe):	gering	gering	gering	mittel	tief
45						
	Transparenz:	gut	gut	gut	gut	gut
50						

Beispiele 9 und 10

Die Herstellung erfindungsgemäßer Mehrschichtlackierungen

55 [0187] Für das Beispiel 9 wurde der Klarlack des Beispiels 4 verwendet.
[0188] Für das Beispiel 10 wurde der Klarlack des Beispiels 5 verwendet.
[0189] Die Klarlacke wurden mit Butylacetat auf eine Spritzviskosität von 185 im DIN 4-Auslaufbecher eingestellt und gesiebt (Maschenweite 31 µm).
60 [0190] Zur Herstellung der Mehrschichtlackierungen wurden Prüftafeln aus Stahl, die mit Elektrotauchlackierungen einer Trockenschichtdicke von 18 bis 22 µm beschichtet waren, mit einem Wasserfüller beschichtet. Die resultierenden Wasserfüllerschichten wurde während 20 Minuten bei 165°C eingebrannt, so dass Füllerlackierungen einer Trocken- schichtdicke von 35 bis 40 µm resultierten. Die Füllerlackierungen wurden anschließend mit einem schwarzen Wasser- basislack in einer Schichtdicke von 12 bis 15 µm beschichtet, und die resultierenden Wasserbasislackschichten wurden 65 während 10 Minuten bei 80°C abgelüftet. Hiernach wurden die Klarlacke der Beispiele 4 und 5 nass-in-nass in einem Kreuzgang mit einer Fließbecherpistole pneumatisch appliziert. Die Klarlackschichten wurden während 5 Minuten bei Raumtemperatur und während 10 Minuten bei 80°C abgelüftet und getrocknet. Anschließend wurden sie zunächst mit UV-Strahlung einer Dosis von 1.500 mJ/cm² und danach während 20 Minuten bei 140°C thermisch gehärtet.

DE 102 00 928 A 1

- [0191] Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen der ersten Serie wurden wie folgt getestet:
Glanz und Haze der Mehrschichtlackierungen wurden nach DIN 67530 bestimmt.
- [0192] Die Mikroeingriffshärte wurde als Universalhärte bei 25,6 mN mit einem Fischerscope 100 V mit Diamantpyramide nach Vickers gemessen.
- [0193] Die Kratzfestigkeit der Mehrschichtlackierungen wurden nach dem Sandtest bestimmt. Hierzu wurde die Lackoberfläche mit Sand belastet (20 g Quarz-Silbersand 1,5–2,0 mm). Der Sand wurde in einen Becher (Boden plan abgeschnitten) gegeben, der fest auf der Prüftafel befestigt wurde. Mittels eines Motorantriebes wurde die Tafel mit dem Becher und dem Sand in Schüttelbewegungen versetzt. Die Bewegung des losen Sandes verursachte dabei die Beschädigung der Lackoberfläche (100 Doppelhub in 20 s). Nach der Sandbelastung wurde die Prüffläche vom Abrieb gereinigt, unter einem kalten Wasserstrahl vorsichtig abgewischt und anschließend mit Druckluft getrocknet. Gemessen wurde der Glanz nach DIN 67530 vor und nach Beschädigung (Meßrichtung senkrecht zur Kratzrichtung):
Außerdem wurde die Kratzfestigkeit nach dem in der Fachwelt bekannten Amtec-Kistler-Test bestimmt (vgl. T. Klimmasch, T. Engbert, Technologietage, Köln, DFO, Berichtsband 32, Seiten 59 bis 66, 1997).
- [0194] Ferner wurde die Kratzfestigkeit mit Hilfe des Stahlwolle-Tests bestimmt.
- [0195] Die in dieser Weise ermittelten anwendungstechnischen Eigenschaften sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Wichtige anwendungstechnische Eigenschaften der Mehrschichtlackierungen der Beispiele 9 und 10

Eigenschaft	Beispiele:		20
	9	10	
<hr/>			
Glanz (Einheiten):	91	91	25
Haze (Einheiten):	27	25	30
Mikroeingriffshärte (mN):	167,3	173,1	35
Kratzfestigkeit nach dem Bürstentest			
Glanzdifferenz (Einheiten):	2	3,8	40
Kratzfestigkeit nach dem Sandtest			
Glanzdifferenz (Einheiten):	6	6	45
Glanzdifferenz nach 2 Stunden bei 40 °C (Einheiten):	4	4	50
Kratzfestigkeit nach Amtec-Kistler:			
Glanzdifferenz vor Reinigung (Einheiten):	43	-	55
Glanzdifferenz nach Reinigung mit Ethanol (Einheiten):	8	-	60
Kratzfestigkeit gegenüber Stahlwolle: (10 Doppelhub) (Note):	3	5	65

(200 Doppelhübe) (Note):	4	5
Tiefe der Kratzer nach		
5 200 Doppelhüben:	oberflächlich	oberflächlich

10 [0196] Die in der Tabelle 3 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen einen hohen Glanz, einen geringen Haze, eine sehr gute Härte und eine besonders hohe Kratzfestigkeit und ein gutes Reflow-Verhalten aufwiesen.

15 Beispiele 11 von 12

Die Herstellung erfindungsgemäßer Klarlackierungen und erfindungsgemäßer Mehrschichtlackierungen hieraus

- 20 [0197] Für die Herstellung des erfindungsgemäßen Klarlacks des Beispiels 11 wurde die erfindungsgemäße Dispersion des Beispiels 1 verwendet.
[0198] Für die Herstellung des erfindungsgemäßen Klarlacks des Beispiels 12 wurde die erfindungsgemäße Dispersion des Beispiels 2 verwendet.
[0199] Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Klarlacke der Beispiele 11 von 12 wurde der bei den Beispielen 4 bis 8 beschriebene Stammlack verwendet.
25 [0200] Als Vernetzungsmittel wurde trimeres Hexamethylendiisocyanat, das mit Diethylmalonat und Acetessigsäureethylester blockiert war (vgl. die europäische Patentanmeldung EP 0 626 888 A1, Komponente C), verwendet. Die Tabelle 4 gibt einen Überblick über die stoffliche Zusammensetzung.

Tabelle 4

30 die stoffliche Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Klarlacke der Beispiele 4 bis 8

Bestandteil	Beispiele (Gewichtsteile):	
	11	12
40 Erfindungsgemäße Dispersion (Beispiel 2):	38	-
Erfindungsgemäße Dispersion (Beispiel 3):	-	38
45 entsprechend		
Gewichtsteile an Dipentaerythritpentaacrylat:	15,5	15,5
50 entsprechend		
Gewichtsteile an Aerosil ® 130:	1,7	-
55 Gewichtsteile an Aerosil ® OX50:	-	1,7
60 Stammlack:	62	62
Vernetzungsmittel:	23,2	23,3

65 [0201] Die Herstellung und die Prüfung wichtiger anwendungstechnischer Eigenschaften der erfindungsgemäßen

Mehrschichtlackierungen der Beispiele 11 von 12 wurde wie bei den Beispielen 9 und 10 beschrieben durchgeführt. Die Tabelle 5 gibt einen Überblick über die Versuchsergebnisse.

Tabelle 5

5

Wichtige anwendungstechnische Eigenschaften der Mehrschichtlackierungen der Beispiele 9 und 10

Eigenschaft	Beispiele:		
	11	12	10
<hr/>			
Glanz (Einheiten):	86	84	15
Haze (Einheiten):	27	37	
Mikroindringhärte (mN):	113,4	108,3	20
Kratzfestigkeit nach Amtec-Kistler:			25
Glanzdifferenz vor Reinigung (Einheiten):	7	8	30
Glanzdifferenz nach Reinigung mit Ethanol (Einheiten):	5	6	35
Kratzfestigkeit gegenüber Stahlwolle: (10 Doppelhübe) (Note):	3	2	
(200 Doppelhübe) (Note):	4	4	40
Tiefe der Kratzer nach 200 Doppelhüben:	oberflächlich	oberflächlich	45
Anzahl der Kratzer (qualitativ):	wenige	wenige	
<hr/>			

50

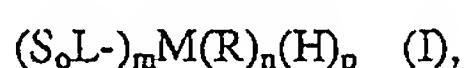
[0202] Die Versuchsergebnisse der Tabelle 5 belegten die hohe Kratzfestigkeit der erfindungsgemäßen Klarlackierungen bzw. Mehrschichtlackierungen.

Patentansprüche

55

1. Organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln, herstellbar, indem man
 - (1) in einer ersten Stufe eine Mischung, enthaltend
 - (A) Nanopartikel mindestens einer Art,
 - (B) mindestens ein Amphiphil und
 - (C) mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei reaktiven funktionellen Gruppen, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten,
 - einer starken Scherung unterwirft, wonach man die resultierende Mischung (1)
 - (2) in mindestens einer weiteren Stufe zusammen mit einer Mischung, enthaltend
 - (D) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I:

65



worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- S reaktive funktionelle Gruppe;
 L mindestens zweibindige, verknüpfende, organische Gruppe;
 H hydrolysierbare, einbindige, organische Gruppe oder hydrolysierbares Atom;
 M zwei- bis sechswertiges Hauptgruppen- und Nebengruppen-Metall;
- 5 R nicht hydrolysierbare, einbindige, organische Gruppe;
 o eine ganze Zahl von 1 bis 5;
 m + n + p eine ganze Zahl von 2 bis 6;
 p eine ganze Zahl von 1 bis 6
 m und n Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 5; und
 (E) Wasser
- 10 einer schwachen Scherung unterwirft.
2. Organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die starke Scherung der ersten Stufe (1) durch eine Mahlvorrichtung einstellbar ist.
3. Organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die schwache Scherung der zweiten Stufe (2) durch eine Rührvorrichtung einstellbar ist.
- 15 4. Organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktiven funktionellen Gruppen S aus der Gruppe, bestehend aus
- (S1) reaktiven funktionellen Gruppen, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, und
- 20 (S2) reaktiven funktionellen Gruppen, die mit Gruppen ihrer Art ("mit sich selbst") und/oder mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen thermisch initiierte Reaktionen eingehen, ausgewählt werden.
5. Organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln, nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen, ausgewählt werden.
- 25 6. Organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Doppelbindungen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen ("Doppelbindungen") sind.
7. Organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln, nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktiven funktionellen Gruppen (S1) (Meth)Acrylatgruppen sind.
- 30 8. Organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktiven funktionellen Gruppen (S2) aus der Gruppe, bestehend aus blockierten Isocyanatgruppen, Carboxylgruppen, Anhydridgruppen, Hydroxylgruppen, Aminogruppen und Epoxidgruppen, ausgewählt werden.
9. Organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die nicht hydrolysierbare, einbindige, organische Gruppe R aus der Gruppe, bestehend aus für Methyl, Ethyl, Propyl und n-Butyl, ausgewählt wird.
- 35 10. Organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die zweibindige, verknüpfende, organische Gruppe L aus der Gruppe, bestehend aus Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen oder Octamethylen, insbesondere Trimethylen, ausgewählt wird.
11. Organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass $m + n + p = 3$ oder 4.
- 40 12. Organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass M Silizium oder Aluminium ist.
13. Organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrolysierbaren einbindigen Gruppen H aus der Gruppe, bestehend aus Resten der allgemeinen Formel II:
- 45 50 -X-R (II),
 worin die Variable X für ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine Oxycarbonylgruppe oder eine Gruppe > NR¹ mit R¹ = eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, steht, und die hydrolysierbaren Atome H aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoffatomen und Halogenatomen, ausgewählt werden.
- 55 14. Organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass X für ein Sauerstoffatom steht.
15. Organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Index o = 1.
- 60 16. Organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen (D) aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen (D) der allgemeinen Formel I, worin die Indizes die folgende Bedeutung haben: m = 1, n = 0 und p = 3, ausgewählt werden.
17. Organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln, nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (D) 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan ist.
- 65 18. Organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel (A) aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen von Metallen der I. bis VIII. Nebengruppe und der III. bis V. Hauptgruppe sowie aus Metallen der I., VII. und VIII. Nebengruppe des periodischen Systems der Elemente, ausgewählt werden.

DE 102 00 928 A 1

19. Organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallverbindungen (A) aus der Gruppe, bestehend aus Oxiden, Oxidhydraten, Sulfiden, Seleniden, Telluriden, Halogeniden, Arseniden, Antimoniden, Nitriden, Phosphiden, Carbiden, Phosphaten, Sulfaten, Carbonaten Silikaten, Titanaten, Wolframaten, Zirkonaten, Aluminaten und Stannaten, ausgewählt werden.

5

20. Organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallverbindungen (A) Oxide und Oxidhydrate sind.

21. Organische Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Amphiphile (B) aus der Gruppe, bestehend aus Monoalkoholen und aliphatischen Polyolen, ausgewählt werden.

22. Verfahren zur Herstellung organischer Dispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass man

10

(1) in einer ersten Stufe eine Mischung, enthaltend

(A) Nanopartikel mindestens einer Art,

(B) mindestens ein Amphiphil und

(C) mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei reaktiven funktionellen Gruppen, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten,

15

bei Temperaturen $\leq 40^{\circ}\text{C}$ einem starken Schergefälle unterwirft, wonach man die resultierende Mischung (1)

(2) in mindestens einer weiteren Stufe zusammen mit einer Mischung, enthaltend

(D) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I:

20



worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

S reaktive funktionelle Gruppe;

L mindestens zweibindige, verknüpfende, organische Gruppe;

25

H hydrolysierbare, einbindige, organische Gruppe oder hydrolysierbares Atom;

M zwei- bis sechswertiges Hauptgruppen- und Nebengruppen-Metall;

R nicht hydrolysierbare, einbindige, organische Gruppe;

o eine ganze Zahl von 1 bis 5;

m + n + p eine ganze Zahl von 2 bis 6;

30

p eine ganze Zahl von 1 bis 6

m und n Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 5; und

(E) Wasser

bei Temperaturen $\leq 40^{\circ}\text{C}$ einem schwachen Schergefälle unterwirft.

23. Verwendung der organischen Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21 oder der gemäß Anspruch 22 hergestellten organischen Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen oder für deren Herstellung sowie für die Herstellung von Formteilen und freitragenden Folien.

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

~~THIS PAGE BLANK (USPTO)~~

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.